

APLIKACE TRANSESTERIFIKAČNÍ DERIVATIZAČNÍ REAKCE PRO GC-MS ANALÝZY

ADAM BŘEZINA^a, ADÉLA DOŘMANOVÁ^a,
PETR KUKUČKA^b, PŘEMYSL LUBAL^a
a MARTA FARKOVÁ^a

^a Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kamenice 5, 625 00 Brno, ^b RECETOX, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kamenice 753/5, 625 00 Brno, Česká republika
484382@mail.muni.cz

Klíčová slova: derivatizace, GC-MS, lipidy, oleje, transesterifikace

• <https://doi.org/10.54779/ccsss20220319>

Úvod

Derivatizace je běžně využívaná technika v chromatografických analýzách. Při derivatizaci dochází ke změně funkční skupiny (jako je třeba hydroxyl, karboxyl nebo thiol) dané sloučeniny na funkční skupinu, která má vlastnosti potřebné pro analýzu. Derivatizační postupy (např. silylace, acylace, alkylace a esterifikace/transesterifikace) se používají hlavně v GC-MS^{1,2}. Při GC-MS analýzách se u vzorků setkáváme s problémy, jako je nízká těkavost, malá tepelná stabilita anebo nedostatečná separace jednotlivých složek. S použitím derivatizace je možné tyto vlastnosti upravit.

Transesterifikace je proces, při kterém ester (v našem případě olej) chemicky reaguje s alkoholem za určitých podmínek. Obvykle se používá methanol nebo ethanol, a to pro jejich nízkou cenu a dobrou dostupnost.

Lipidy jsou estery vyšších karboxylových kyselin. Konkrétně se jedná o deriváty mastných kyselin jednosytného nebo trojsytného alkoholu (nejčastěji glycerolu). Jednoduché lipidy se dělí na tuky, oleje a vosky. Hlavní složkou olejů jsou triacylglyceroly – sloučeniny, u nichž je glycerol esterifikován třemi mastnými kyselinami³.

Experimentální část

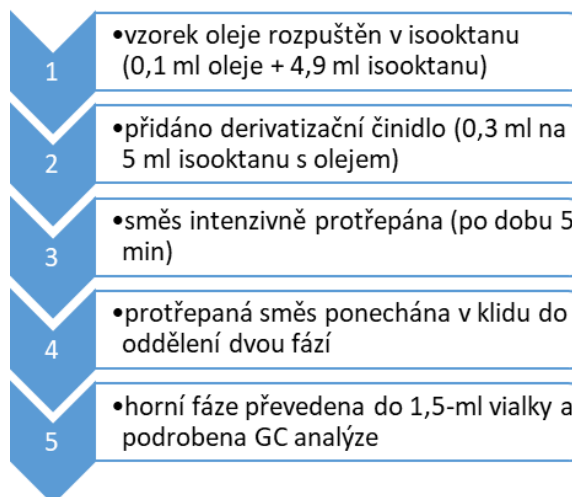
V této práci jsme analyzovali řepkový olej (vyrobený v EU, výrobce PALMA, Slovensko) metodou GC-MS. Vzorky byly derivatizovány transesterifikační reakcí za použití methanolu s bazickým katalyzátorem (KOH/NaOH jako methanolicke roztoky různých koncentrací) při konstantních experimentálních podmínkách (intenzita a doba třepání, množství vzorku a derivatizačního činidla a koncentrace oleje v rozpouštědle).

Olej byl rozpuštěn v isooktanu a poté byl přidán roztok derivatizačního činidla. Směs byla třepána po dobu 5 min, pak byla ponechána v klidu až do okamžiku, kdy došlo k oddělení dvou fází. Horní vrstva (isooktan s derivatizovaným olejem) byla přenesena do malé 1,5ml vialky a poté nastříknuta na kapilární kolonu DB-5 ms 60 m × 0,25 mm × 0,25 μm s Rxi Guard kolonou 1 m × 0,53 mm pro separaci. Analýzy byly provedeny na plynovém chromatografu Agilent HP 6890 Series s hmotnostním spektrometrem HP 5972 jako detektorem. Popsaný postup je znázorněn na obr. 1.

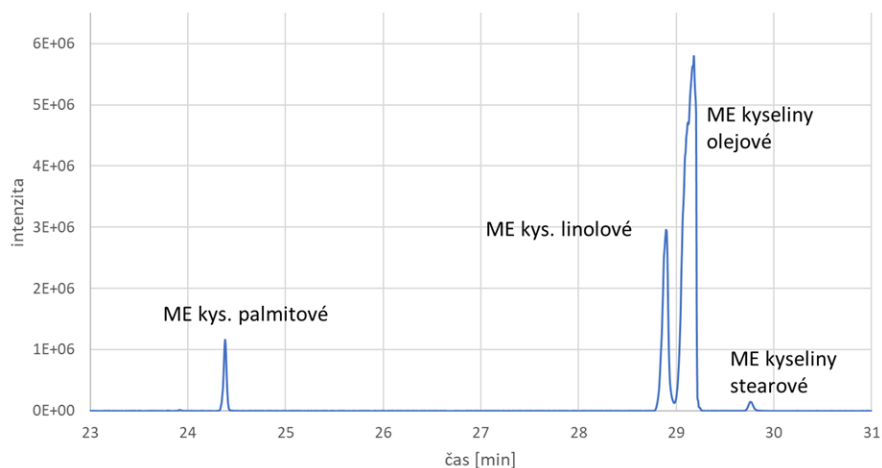
Výsledky a diskuse

Byly hledány koncentrace KOH/NaOH pro dosažení nejvyšších hodnot analytických signálů (intenzit) z MS detektoru pro methylestery (ME), ty vedou k nejvyšší citlivosti a nejnižším hodnotám LOD a LOQ. Ukázka naměřeného chromatogramu je na obr. 2, jedná se o analýzu oleje derivatizovaného pomocí 3M KOH. Hmotnostní spektra methylesterů sledovaných mastných kyselin jsou na obr. 3 jako průměr jednotlivých piků z chromatogramu, který je na obr. 2. Výsledky všech měření jsou prezentovány na obr. 4.

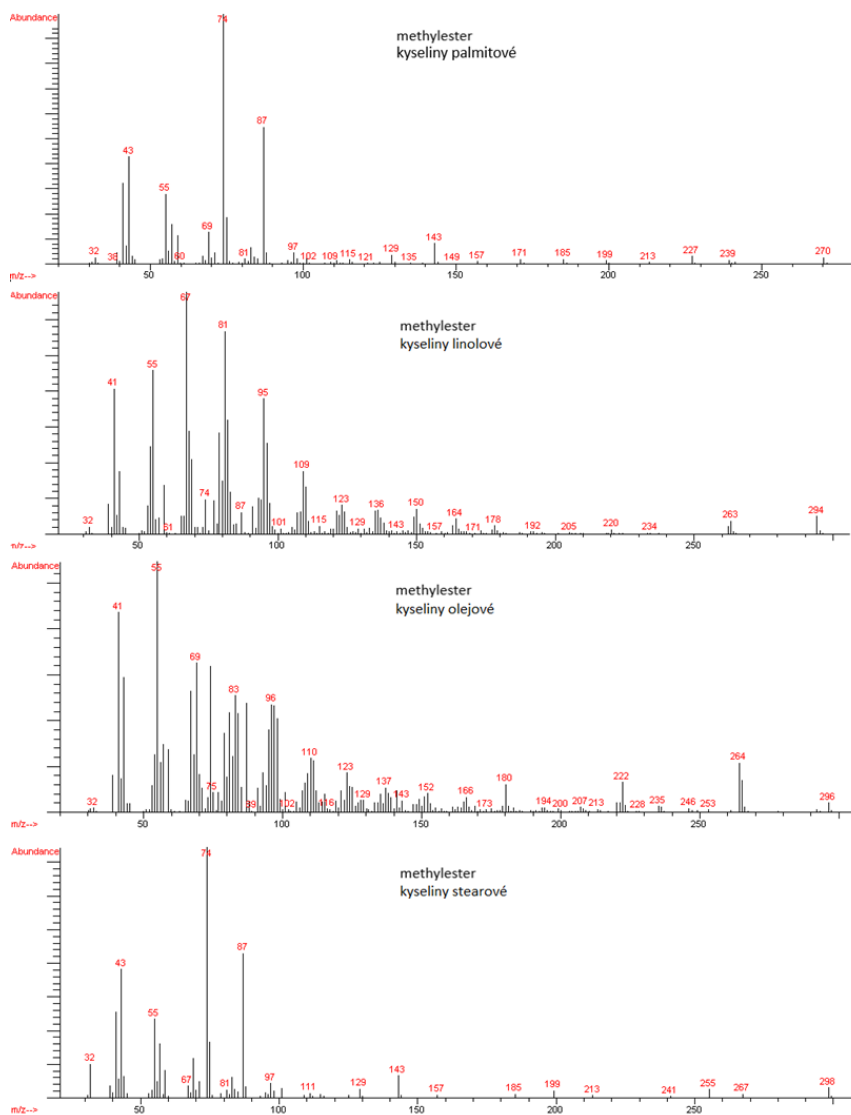
Jako optimální koncentrace methanolickeho roztoku pro dosažení nejvyšší výtěžnosti transesterifikace oleje byla pro KOH nalezena hodnota 3,0 mol dm⁻³ a pro NaOH 2,0 mol dm⁻³. Při vyšších koncentracích převažuje nad transesterifikací vedlejší chemická reakce – saponifikace,



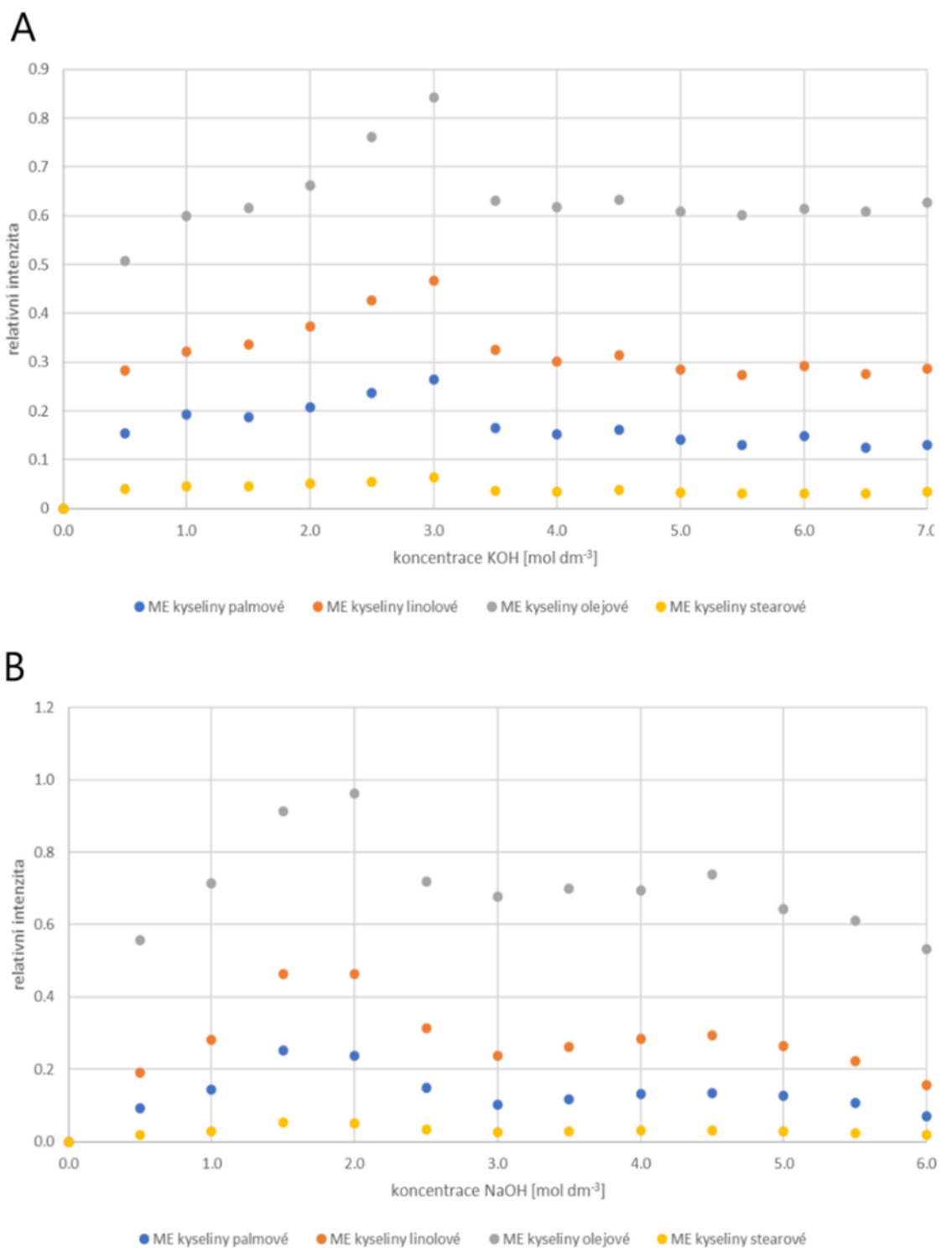
Obr. 1. Grafické znázornění postupu přípravy vzorku na analýzu



Obr. 2. Chromatogram směsi derivatizované pomocí 3M KOH



Obr. 3. Naměřená hmotnostní spektra methylesterů kyselin palmitové, linolové, olejové a stearové



Obr. 4. A – závislost relativní intenzity signálu methylesterů na koncentraci hydroxidu draselného; B – závislost relativní intenzity signálu methylesterů na koncentraci hydroxidu sodného

což způsobuje snížení výtěžku methylesterů mastných kyselin. To má za následek nízkou míru separace mezi nepolární a polární fází, zvýšenou viskozitu derivatizovaných vzorků a také nižší intenzitu MS signálů.

Práce vznikla za podpory Masarykovy univerzity (projekt MUNI/A/1539/2021).

LITERATURA

1. Moldoveanu C. S., David V.: IntechOpen, 2019, 1-33. doi:10.5772/intechopen.81954
2. Guide to Derivatization Reagents for GC. Bulletin 909A [online]. Sigma-Aldrich, 1997 [2021-08-20]. <https://gcms.cz/labrulez-bucket-strapi-h3hsga3/application::paper.paper/t196909.pdf>. Staženo 14. 10. 2022.
3. Baskar G., Kalvathy G., Aiswarya R., Abarnaebenezer I.: Advances in bio-oil extraction from nonedible oil seeds and algal biomass, in Azad, K. (Ed.). Advances in Eco-Fuels for a Sustainable Environment. Elsevier, Amsterdam, 2019. doi:10.1016/B978-0-08-102728-8.00007-3.

A. Březina^a, A. Dořmanová^a, P. Kukučka^b, P. Lubal^a, and M. Farková^a (^a*Department of Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Kamenice 5, 625 00 Brno,* ^b*RECETOX, Faculty of Science, Masaryk University, Kamenice 753/5, 625 00 Brno, Czech Republic*): **Application of Transesterification Derivatization Reaction for GC-MS Analysis**

This paper is focused on study of the concentration of the basic catalyst in methanol on the yield of the derivatization transesterification reaction of triacylglycerols. Potassium hydroxide and sodium hydroxide solutions were used as basic catalysts. Triacylglycerols were transesterified, rapeseed oil was used as a sample. Triacylglycerols were converted to methyl esters of fatty acids, which were subsequently determined by GC-MS where the peak areas were monitored, because they represent the yield of the formed fatty acid methyl esters, namely palmitic, oleic, linoleic and stearic acids. The highest yield of transesterification of the oil to methylesters of fatty acids was found for a concentration of 3.0 mol dm^{-3} for KOH and 2.0 mol dm^{-3} for NaOH. At higher catalyst concentrations, a predominant side-reaction, saponification, was observed, which decreased the overall yield of fatty acid methyl esters.

Keywords: derivatization, GC-MS, lipids, oils, transesterification

● <https://doi.org/10.54779/ccsss20220319>